

АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДНЫХ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ШТЕЙНОВ РАСТВОРАМИ СУЛЬФАТА МЕДИ

© 2015 г. **К.А. Каримов, С.С. Набойченко, В.И. Неустроев**

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 25.04.15 г., доработана 30.06.15 г., подписана в печать 06.07.15 г.

Показана актуальность совершенствования технологии переработки сложного полиметаллического сырья, содержащего значительные количества токсичных примесей — мышьяка и свинца. Обсуждаются результаты по автоклавному выщелачиванию растворами сульфата меди штейнов, полученных после восстановительной плавки пылей ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ), содержащих наряду с медью значительное количество свинца и мышьяка. По данным рентгенофазового анализа образцов штейнов в них выявлены фазы сульфидов (PbS , $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, Cu_2S , FeS , $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$) и арсенидов (FeAs_2 , Cu_3As , FeAs , $\text{Cu}_{0,85}\text{As}_{0,15}$), а также включения металлической меди. Установлены оптимальные параметры выщелачивания штейнов растворами сульфата меди: температура 150–180 °С, кислотность от 5 до 30 г/дм³, концентрация меди 14–32 г/дм³, что позволило извлечь в раствор 85 % As, а медь и свинец при этом оставались в кеке.

Ключевые слова: полиметаллическое сырье, плавка, штейн, автоклавное выщелачивание, медь, свинец, мышьяк, извлечение.

Каримов К.А. — аспирант, вед. инженер кафедры металлургии тяжелых и цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

Набойченко С.С. — чл.-кор. РАН, докт. техн. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Неустроев В.И. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: neustroev1948@mail.ru.

Для цитирования: Каримов К.А., Набойченко С.С., Неустроев В.И. Автоклавное выщелачивание медных мышьяксо-дер-жащих штейнов растворами сульфата меди // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 4–9.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-4-9.

Karimov K.A., Naboichenko S.S., Neustroev V.I.

Pressure leaching of copper arsenic-containing mattes with copper sulfate solutions

The topicality is shown to improve the processing technology of complex polymetallic raw material containing a considerable amount of toxic impurities of arsenic and lead. Results on pressure leaching the mattes acquired after reduction smelting the dusts of ОАО Sredneuralskii Copper Smelter (SUMZ) by solutions of copper sulfate are discussed. These mattes contain a considerable amount of lead and arsenic. According to the data of X-ray phase analysis of matte samples, phases of sulfides (PbS , $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, Cu_2S , FeS , and $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$) and arsenides (FeAs_2 , Cu_3As , FeAs , and $\text{Cu}_{0,85}\text{As}_{0,15}$), as well as inclusions of metallic copper, are revealed in them. Optimal parameters of matte leaching by copper sulfate solutions are the temperature of 150–180 °C, acidity from 5 to 30 g/dm³, and copper concentration of 14–32 g/dm³. This process made it possible to extract 85 % As into the solution, while copper and lead remained in the cake in this case.

Keywords: polymetallic raw material, smelting, matte, pressure leaching, copper, lead, arsenic, recovery.

Karimov K.A. — Post-graduate Student, Principal Engineer, Department «Metallurgy and heavy non-ferrous metals», Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

Naboichenko S.S. — Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department «Metallurgy and heavy non-ferrous metals», UrFU. E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Neustroev V.I. — Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department «Metallurgy and heavy non-ferrous metals», UrFU. E-mail: neustroev1948@mail.ru.

Citation: Karimov K.A., Naboichenko S.S., Neustroev V.I. Avtoklavnoe vyshchelachivanie mednykh mysh'yaksoderzhashchikh shteynov rastvorami sul'fata medi. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 6. P. 4–9.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-4-9.

Введение

При плавке полиметаллического сырья [1] до 95–96 мас.% As переходит в возгоны, пыль и отходящие газы. Улавливаемые пыли электрофильтров ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод»

(СУМЗ) [2, 3] содержат, мас.%: 10,3 Cu, 11,7 Zn, 11,8 Pb, 13,3 Fe, 9,00 S и 5,81 As, и их возврат на плавку приводит к загрязнению черновой меди мышьяком и свинцом. Авторами [4, 5] предложено тонкие пыли

и подобные оборотные полупродукты выводить из оборота и подвергать их восстановительной плавке в шахтной (ШП) и рудно-термической (РТП) печах с получением полиметаллического штейна, содержащего, мас. %: 30—40 Cu, 2—5 Zn, 14—23 Pb, 7—20 Fe, 15 S и 4—5 As. Для исключения накопления в обороте мышьяка и свинца в работе [6] предложено получаемые штейны перерабатывать по автоклавной технологии.

Цель данной работы — изучить влияние технологических параметров (температура, начальная концентрация кислоты и содержание меди, продолжительность процесса) и оптимизировать автоклавное выщелачивание мышьяка из штейнов ШП и РТП.

Материалы и методика эксперимента

Растворы выщелачивания готовили из химических чистых веществ. Автоклавное выщелачивание штейнов, состав которых представлен в таблице, вели в лабораторных условиях. По данным рентгенофазового анализа, в них выявлены фазы сульфидов (PbS, PbS·As₂S₃, Cu₂S, FeS, (Zn,Fe)S) и арсенидов (FeAs₂, Cu₃As, FeAs, Cu_{0,85}As_{0,15}), а также включения металлической меди.

Состав штейнов, мас. %

Штейн	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As	Au, г/т	Ag, г/т
РТП	40,1	23,0	2,9	7,1	14,6	5,0	18,7	742,5
ШП	30,2	11,0	1,7	23,3	13,6	5,0	38,4	1051,3

Штейны РТП и ШП измельчались в шаровой мельнице сухого помола до крупности —74 мкм. Для экспериментов использовался титановый автоклав объемом 1 дм³. Скорость вращения мешалки составляла 1000 об/мин, что исключало диффузионные затруднения. Температура в автоклаве поддерживалась терморегулирующим устройством. После окончания опыта и быстрого охлаждения автоклава холодной водой до 50—60 °С твердая фаза отделялась под вакуумом на воронке Бюхнера и подвергалась промывке горячей дистиллированной водой с последующей сушкой при температуре 100 °С до постоянной массы. Из фильтратов и сухого кека формировали пробы для химических анализов.

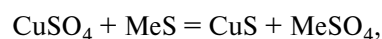
Полученные результаты экспериментов обраба-

тывались с помощью программного продукта Statgraphics. Отобранные кеки изучались с помощью рентгенофазового анализа.

Результаты и их обсуждение

В работе [6] нами исследован вариант автоклавного выщелачивания в растворах кислоты. Было установлено, что при температуре $t = 180$ °С, исходной концентрации кислоты $[H_2SO_4]_0 = 64$ г/дм³, мольном отношении реального количества сульфат-иона (при условии количественного окисления серы штейна до SO_4^{2-}) к стехиометрически необходимому для извлечения меди штейна $Q_p/Q_t = 1,35$, давлении кислорода $P_{O_2} = 0,4$ МПа и продолжительности $\tau = 4$ ч извлекается 94,2 % меди, а мышьяк, железо и свинец остаются в кеке. Однако этим способом не удастся перерабатывать штейны с высоким содержанием железа, а полученные кеки содержат до 7 % As [6, 7], что усложняет их переработку традиционными методами [8], поэтому нами испытано солевое автоклавное выщелачивание растворами сульфата меди.

Исследовали вариант выщелачивания штейнов, основанный на механизме обменных реакций, развивающихся при $t > 150$ °С [9—11]:



где Me — Fe, Zn, Pb.

Поисковые опыты проводили при следующих условиях: плотность пульпы Ж : Т = 12 : 1; $t = 180$ °С; $[H_2SO_4]_0 = 5 \div 30$ г/дм³ (для исключения гидратообразования); $[Cu]_0 = 14 \div 32$ г/дм³ (мольный расход меди $Cu/(Zn + Fe + As + Pb) = 1,1$); $\tau = 120$ мин. Обработка штейнов растворами сульфата меди в указанном режиме позволила извлечь до 93 % мышьяка и железа; при этом кеки содержали, мас. %: 0,7—1,0 As, 0,6 Fe, 0,5—1,0 Zn, 47—50 Cu и 20—23 Pb.

Последующие эксперименты были реализованы в соответствии с ортогональной матрицей, позволяющей сделать переменные статистически независимыми друг от друга. Независимые переменные в размерном и безразмерном масштабах варьировали в следующих пределах:

$$8,6 < Cu < 20,2, \quad 3,3 < K < 16,7, \\ 160 < t < 200, \quad 15 < \tau < 45,$$

где Cu — концентрация меди в растворе, г/дм³; K — концентрация серной кислоты в растворе, г/дм³; t — температура, °С; τ — время, мин;

$$-1 < X_1 < 1, \quad -1 < X_2 < 1, \quad -1 < X_3 < 1, \quad -1 < X_4 < 1,$$

где X_1 — медь, X_2 — кислота, X_3 — температура, X_4 — продолжительность.

Зависимой переменной в размерном масштабе являлась величина As — извлечение мышьяка из штейна, мас.%. Во всех экспериментах отношение $J : T = 12 : 1$ было постоянным.

При обработке результатов были получены следующие регрессионные модели в безразмерном и размерном масштабах, адекватные экспериментальным данным при уровне значимости 0,05:

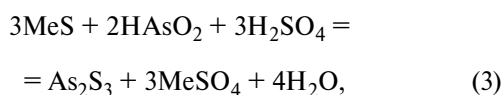
$$\begin{aligned} As = & 85,0266 + 9,28X_1 - 3,67X_2 + 15,95X_3 - \\ & - 1,62X_4 - 7,80X_1^2 + 2,43X_1X_2 - 2,17X_1X_3 + \\ & + 2,59X_1X_4 - 1,23X_2^2 + 1,11663X_2X_3 + 0,07X_2X_4 - \\ & - 15,83X_3^2 - 0,81X_3X_4 - 5,71X_4^2, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} As = & -1454,83 + 10,11Cu - 2,43K + 15,31t + \\ & + 1,47\tau - 0,23Cu^2 + 0,063CuK - 0,019Cut + \\ & + 0,03Cut - 0,03K^2 + 0,01Kt + 0,0007K\tau - \\ & - 0,04t^2 - 0,003t\tau - 0,02\tau^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Коэффициент детерминации оказался равным $R^2 = 0,948$, а коэффициент множественной корреляции — достаточно высоким $R = \sqrt{R^2} = 0,974$.

В соответствии с абсолютными значениями коэффициентов регрессии при переменных X_1 – X_4 (в первой степени) их влияние на извлечение мышьяка можно оценить (по убыванию) следующим образом: X_3 , X_1 , X_2 , X_4 , или температура (t), концентрация меди в растворе (Cu), кислотность раствора (K), время (τ). Иначе говоря, в условиях принятых ограничений на независимые переменные наибольшее влияние на извлечение мышьяка при выщелачивании штейна, оказывает температура, а наименьшее — время (рис. 1).

Отрицательное влияние продолжительности процесса, возможно, связано с гидротермальным взаимодействием ионов мышьяка (III), присутствующих в растворе [12], с сульфидом штейна, которые не вскрылись при недостатке меди в растворе. Это взаимодействие может проходить по следующей реакции:



где Me — Zn , Fe , Pb .

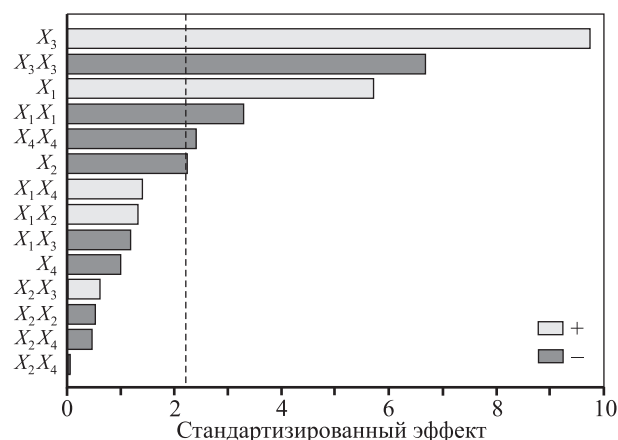


Рис. 1. Влияние технологических параметров на извлечение мышьяка

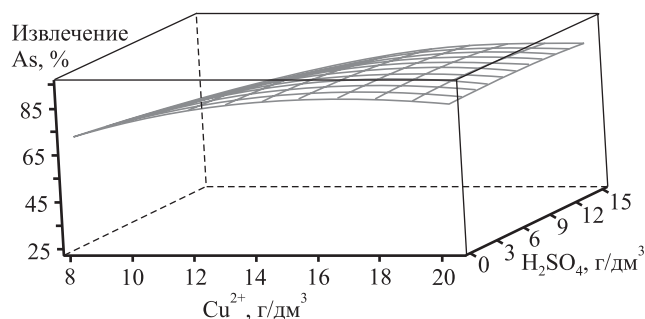


Рис. 2. Зависимость извлечения As от концентрации меди и кислоты при $t = 180^\circ C$, $\tau = 30$ мин

3D-график для уравнения (2) — зависимости извлечения мышьяка от концентрации меди и кислоты — показан на рис. 2.

Для анализа влияния температуры на выщелачивание мышьяка при постоянной длительности процесса были построены 3 контурных графика (рис. 3). Из рис. 4 видно, что максимальное извлечение мышьяка при $t = 150^\circ C$ составляет 25 %. При дальнейшем увеличении температуры до $160^\circ C$ оно достигает 55 %. При $t = 180^\circ C$ рост извлечения As замедляется, а свыше $190^\circ C$ начинает падать, что, возможно, связано с развитием обменной реакции между мышьяком в растворе и оставшимися сульфидом штейна. С повышением начальной кислотности извлечение As в раствор снижается, а увеличение расхода меди положительно сказывается на выщелачивании мышьяка.

Установлено, что наиболее оптимальным является мольный расход меди $Cu/(Zn + Fe + Pb) = 0,9 \div 1,3$ (13 – 21 г/дм³ Cu). Увеличение температуры выше $180^\circ C$ практически не влияет на извлечение As , ко-

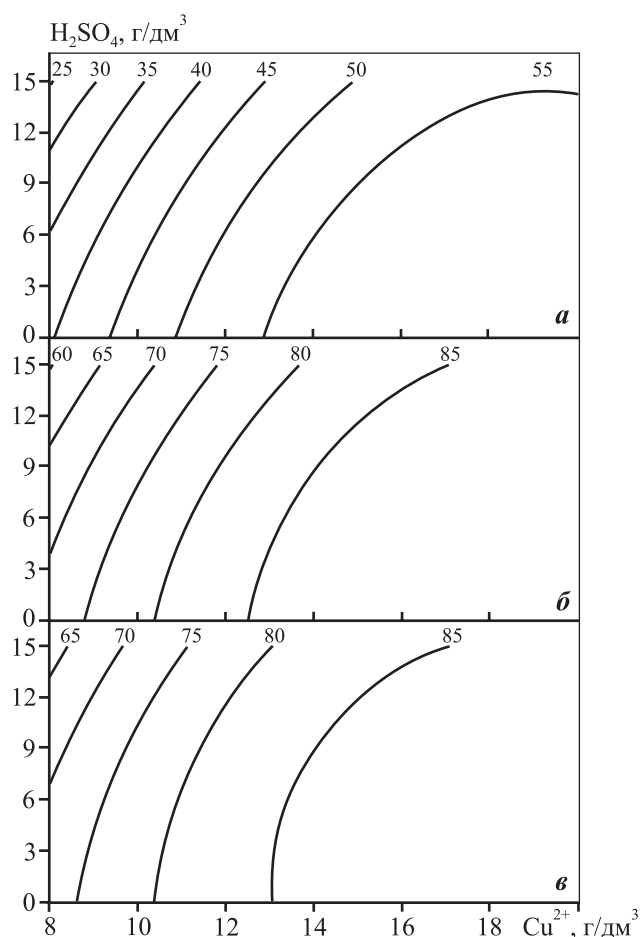


Рис. 3. Контурные графики для уравнения регрессии (2)
 $\tau = 30$ мин; *а* – $t = 160$ °С, *б* – 180 °С, *в* – 200 °С

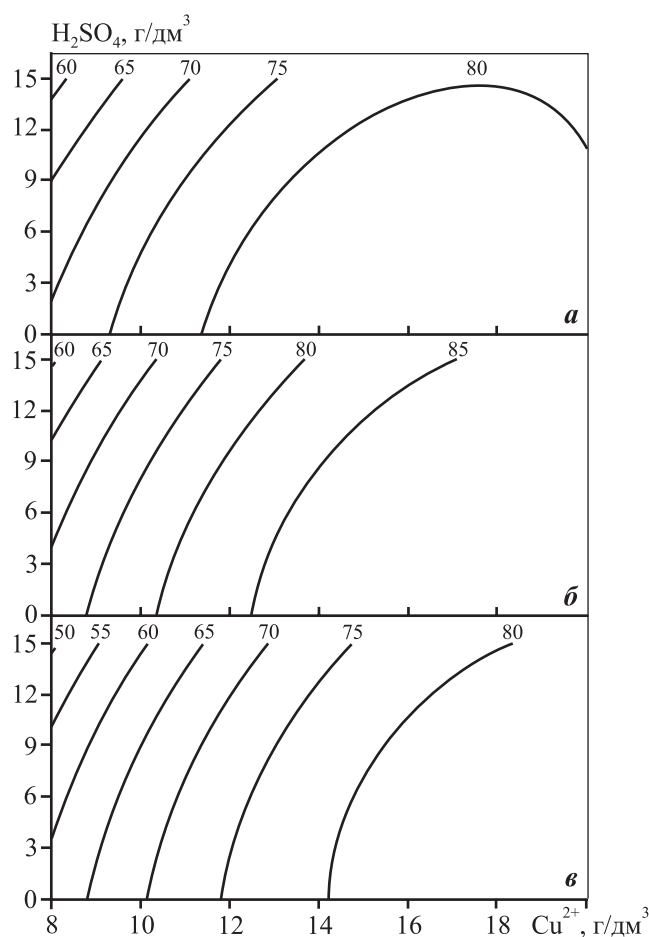


Рис. 5. Контурные графики для уравнения регрессии (2)
 $t = 180$ °С; *а* – $\tau = 15$ мин, *б* – 30 мин, *в* – 45 мин

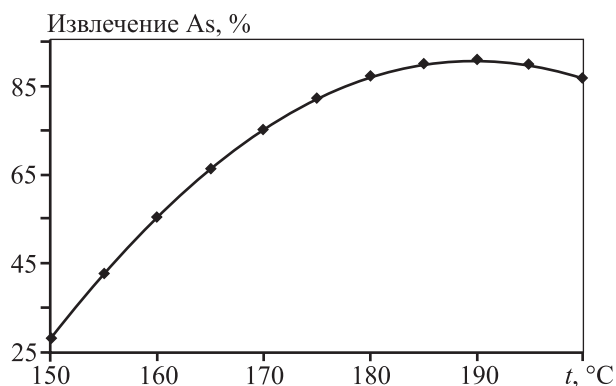


Рис. 4. Влияние температуры на выщелачивание мышьяка
 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Fe} + \text{Pb}) = 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,7$ г/дм³, $\tau = 30$ мин

торое составило 86,7 %, поэтому оптимальной ее величиной при обработке штейнов растворами сульфата меди является $t = 180$ °С.

Для анализа влияния продолжительности на

выщелачивание мышьяка были построены 3 контурных графика для $t = 180$ °С (рис. 5). Видно, что максимальное извлечение As в раствор за 15 мин составило 80 %. При увеличении τ до 30 мин мышьяк растворяется на 85 %, а за 45 мин его извлечение снова падает до 80 %. То есть наиболее оптимальной является длительность процесса 30 мин. Отметим, что начальная кислотность раствора отрицательно сказывается на извлечении As при любом значении τ .

Таким образом, оптимальными параметрами для выщелачивания мышьяка из штейна являются: $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Fe} + \text{Pb}) = 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,7$ г/дм³, $\tau = 30$ мин, $t = 180$ °С. Кек после выщелачивания в таких условиях содержал, мас. %: 1 As, 0,6 Fe, 0,5 Zn, 48,5 Cu и 23 Pb. В раствор помимо мышьяка извлекается 80–85 % цинка и железа. Полученный раствор содержал, г/дм³: 6 Cu, 3,4 As, 5,4 Fe и 2,2 Zn. Такие растворы можно направлять на осаждение ферроарсенатного кека [13–15]. По данным рентгенофазового анали-

за в кеке свинец присутствует в виде PbSO_4 и PbS , медь — в основном в металлическом виде и Cu_2S , мышьяк — в виде $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$; также были обнаружены основные сульфаты меди $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$.

Рекомендуемые оптимальные параметры были опробованы на штейне ШП. Опыты проводили при следующих условиях: $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Fe} + \text{Pb}) = 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,7 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 30 \text{ мин}$, $t = 180^\circ\text{C}$. При выщелачивании в раствор извлекалось, %: 84–86 As, 80 Fe и 80 Zn. Кеки содержали, мас. %: 0,7 As, 4–5 Fe, 0,5–0,7 Zn, 56 Cu и 11 Pb.

Выводы

1. В ходе исследования выщелачивания штейновых растворами сульфата меди определены оптимальные параметры процесса: $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Fe} + \text{Pb}) = 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,7 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 30 \text{ мин}$, $t = 180^\circ\text{C}$. При этом извлечение мышьяка достигает 85–90 %.

2. На основе экспериментальных данных получена адекватная регрессионная модель, позволяющая прогнозировать и управлять процессом автоклавного выщелачивания мышьяка из медных штейновых раствором сульфата меди.

Литература

1. Махов И.Э., Михайлов С.В., Шишкина Л.Д. Поведение мышьяка и сурьмы при пирометаллургическом производстве меди. М.: ЦНИИЭИцветмет, 1991. Вып. 2.
2. Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
3. Selivanov E.N., Skopov G.V., Gulyaeva R.I., Matveev A.V. Material Composition of the dust from the electrostatic precipitators of a vanyukov furnace at the middle ural copper smelter // Metallurgist. 2014. Vol. 58. P. 431–435.
4. Skopov G.V., Belyaev V.V., Matveev A.V. Separate processing of vanukov smelting electrofilter dusts and their withdrawal from circulation at sredneuralsky copper - smelter // Tsvetnye Metally (Nonferrous metals). 2013. Is. 8. P. 55–59.
5. Skopov G.V., Matveev A.V. Combined processing of polymetallic semifinished products of metallurgical production // Metallurgist. 2011. Vol. 55. P. 596–600.
6. Neustroev V.I., Karimov K.A., Naboychenko S.S., Matveev A.V., Skopov G.V. Autoclave leaching of mattes from smelting of intermediate metallurgical products // Tsvetnye Metally (Nonferrous metals). 2013. Is. 8. P. 75–78.

7. Gomez M.A., Becze L., Celikin M., Demopoulos G.P. The effect of copper on the precipitation of scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) under hydrothermal conditions: Evidence for a hydrated copper containing ferric arsenate sulfate—short lived intermediate // J. Colloid Int. Sci. 2011. Vol. 360. P. 508–518.
8. William P.E., Michael B.R., Gregory D.F. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil // Environmental Pollution. 2002. Vol. 117. P. 273–279.
9. Семенов М.Ю., Сиркис А.Л., Худяков И.Ф. Изучение гидротермального взаимодействия сульфидов меди, никеля и железа с раствором сульфата меди // Цв. металлы. 1984. No. 6. С. 15–17.
10. Ivanov B.S., Boduen A.Ya., Yagudina Yu.R., Cheremisina O.V. Conditioning of low grade concentrates produced by autoclave oxidation leaching of copper-zinc ore // Non-ferrous Metals. 2015. Is. 1. P. 21–24.
11. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Калашиникова М.И., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009. Т. 2. С. 351–382.
12. Khrennikov A.A., Lebed' A.B., Naboychenko S.S. Regularities of interaction of zinc sulfide with the arsenate ion in sulfuric acid solutions // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2007. Vol. 48. P. 164–168.
13. Monhemius A.J., Swash P.M. Removal and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing // JOM. 1999. Vol. 51. P. 30–33.
14. Piret N.L. The Removal and Safe Disposal of Arsenic in Copper Processing // JOM. 1999. Vol. 51(9). P. 16–17.
15. Gomez M.A., Becze L., Cutler J.N., Demopoulos G.P. On the hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — As_2O_5 — H_2SO_4 solutions // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 107. P. 74–90.

References

1. Makhov I.E., Mikhaylov S.V., Shishkina L.D. Povedenie myshyaka i surmy pri pirometallurgicheskom proizvodstve medi [Behavior of arsenic and antimony during the pyrometallurgical manufacturing of copper]. Moscow: Central Scientific and Research Institute of Economics and Information of Non-ferrous Metallurgy. 1991. Is. 2.
2. Naboychenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V. Mysh'yak v tsvetnoi metallurgii [Arsenic in non-ferrous metallurgy]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2004.
3. Selivanov E.N., Skopov G.V., Gulyaeva R.I., Matveev A.V.

- Material Composition of the dust from the electrostatic precipitators of a vanyukov furnace at the middle ural copper smelter. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. P. 431—435.
4. Skopov G.V., Belyaev V.V., Matveev A.V. Separate processing of vanukov smelting electrofilter dusts and their withdrawal from circulation at sredneuralsky copper smelter. *Tsvetnye Metally (Nonferrous metals)*. 2013. Is. 8. P. 55—59
 5. Skopov G.V., Matveev A.V. Combined processing of polymetallic semifinished products of metallurgical production. *Metallurgist*. 2011. Vol. 55. P. 596—600.
 6. Neustroev V.I., Karimov K.A., Nabojchenko S.S., Matveev A.V., Skopov G.V. Autoclave leaching of mattes from smelting of intermediate metallurgical products. *Tsvetnye Metally (Nonferrous metals)*. 2013. Is. 8. P. 75—78.
 7. Gomez M.A., Becze L., Celikin M., Demopoulos G.P. The effect of copper on the precipitation of scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) under hydrothermal conditions: Evidence for a hydrated copper containing ferric arsenate sulfate—short lived intermediate. *J. Colloid Int. Sci.* 2011. Vol. 360. P. 508—518.
 8. William P.E., Michael B.R., Gregory D.F. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil. *Environmental Pollution*. 2002. Vol. 117. P. 273—279.
 9. Semenov M.Ju., Sirkis A.L., Hudjakov I.F. Izuchenie gidrotermal'nogo vzaimodeistviya sul'fidov medi, nikelya i zheleza s rastvorom sul'fata medi [Study of the hydrothermal reaction of copper, nickel and iron sulfides with a copper sulfate solution]. *Tsvetnye metally*. 1984. No. 6. P. 15—17.
 10. Ivanov B.S., Boduen A.Ya., Yagudina Yu.R., Cheremisina, O.V. Conditioning of low grade concentrates produced by autoclave oxidation leaching of copper-zinc ore. *Non-ferrous Metals*. 2015. Is. 1. P. 21—24.
 11. Nabojchenko S.S. Shneerson Ja.M., Kalashnikova M.I., Chugaev L.V. Avtoklavnaja gidrometallurgija cvetnyh metallov [Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals]. Ekaterinburg: UGTU—UPI, 2009. T. 2.
 12. Khrennikov A.A., Lebed' A.B., Nabojchenko S.S. Regularities of interaction of zinc sulfide with the arsenate ion in sulfuric acid solutions. *Russ. J. Non-Ferr. Metals*. 2007. Vol. 48. P. 164—168.
 13. Monhemius A.J., Swash P.M. Removal and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing. *JOM*. 1999. Vol. 51. P. 30—33.
 14. Piret N.L. The Removal and Safe Disposal of Arsenic in Copper Processing. *JOM*. 1999. Vol. 51(9). P. 16—17.
 15. Gomez M.A., Becze L., Cutler J.N., Demopoulos G.P. On the hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — As_2O_5 — H_2SO_4 solutions. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 107. P. 74—90.